

PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro



INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : C01F 11/18, D21C 5/02	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 97/28087
		(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 7. August 1997 (07.08.97)

(21) Internationales Aktenzeichen: **PCT/DE97/00197**

(22) Internationales Anmeldedatum: **29. Januar 1997 (29.01.97)**

(30) Prioritätsdaten:
196 03 449.3 31. Januar 1996 (31.01.96) DE

(71) Anmelder (*für alle Bestimmungsstaaten ausser US*): **PA-
IERTECHNISCHE STIFTUNG (DE/DE); Hessstrasse
134, D-80797 München (DE).**

(72) Erfinder; und
(75) Erfinder/Anmelder (*nur für US*): **MURR, Josef (DE/DE);
Aberlestrasse 17, D-81371 München (DE).**

(74) Anwalt: **PERREY, Ralf; Müller-Boré & Partner, Grafinger
Strasse 2, D-81671 München (DE).**

(81) Bestimmungsstaaten: **CA, US, europäisches Patent (AT, BE,
CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL,
PT, SE).**

Veröffentlicht

*Mit internationalem Recherchenbericht.
Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen
Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen
eintreffen.*

(54) Title: **PROCESS FOR PRODUCING CALCIUM CARBONATE FROM CALCIUM-CONTAINING RESIDUES**

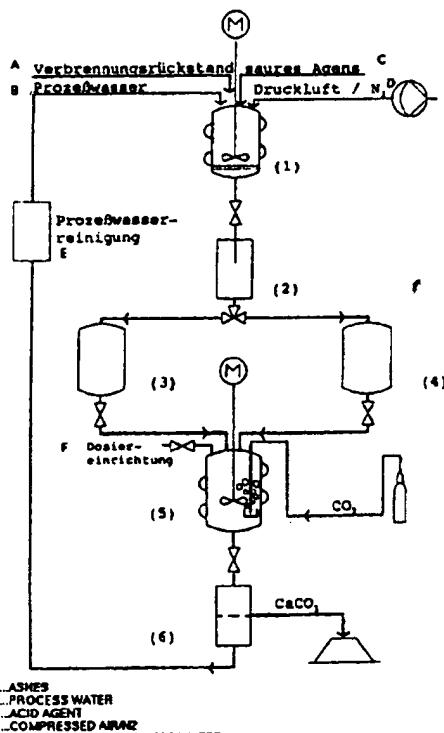
(54) Bezeichnung: **VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON CALCIUMCARBONAT AUS CALCIUM-HALTIGEN RESTSTOFFEN**

(57) Abstract

The invention concerns a process for producing calcium carbonate from calcium-containing residues, in particular from calcium-containing ashes of residues produced during paper manufacture. The calcium carbonate produced in this way can be used as filler and coating pigment in paper manufacture and finishing.

(57) Zusammenfassung

Diese Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Calciumcarbonat aus Calcium-haltigen Reststoffen, insbesondere aus Calcium-haltigen Verbrennungsrückständen von bei der Papierherstellung anfallenden Reststoffen, wobei das so hergestellte Calciumcarbonat als Füllstoff und Streichpigment in der Papiererzeugung und -veredelung eingesetzt werden kann.



LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AM	Armenien	GB	Vereinigtes Königreich	MX	Mexiko
AT	Österreich	GE	Georgien	NE	Niger
AU	Australien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BB	Barbados	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BE	Belgien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BF	Burkina Faso	IE	Irland	PL	Polen
BG	Bulgarien	IT	Italien	PT	Portugal
BJ	Benin	JP	Japan	RO	Rumänien
BR	Brasilien	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
BY	Belarus	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CA	Kanada	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KR	Republik Korea	SG	Singapur
CG	Kongo	KZ	Kasachstan	SI	Slowenien
CH	Schweiz	LJ	Liechtenstein	SK	Slowakei
CI	Côte d'Ivoire	LK	Sri Lanka	SN	Senegal
CM	Kamerun	LR	Liberia	SZ	Swasiland
CN	China	LK	Litauen	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
EE	Estonien	MG	Madagaskar	UG	Uganda
ES	Spanien	ML	Mali	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	MN	Mongolei	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MR	Mauritanien	VN	Vietnam
GA	Gabon	MW	Malawi		

Verfahren zur Herstellung von Calciumcarbonat aus Calcium-haltigen Reststoffen

Diese Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Calciumcarbonat aus Calcium-haltigen Reststoffen, insbesondere aus Calcium-haltigen Verbrennungsrückständen von bei der Papierherstellung anfallenden Reststoffen.

Reststoffe müssen unter Aufwendung hoher Deponiekosten bzw. Zuzahlungen abgelagert oder stofflich verwertet werden. Um die Deponie- bzw. Entsorgungs- bzw. Verwertungskosten möglichst gering zu halten, werden diese Reststoffe verbrannt, was zu einer Gewichtsreduzierung und somit auch zu einer Reduzierung der vorstehend aufgeführten Kosten zur Folge hat. Beispielsweise führt die Verbrennung von bei der Papierherstellung anfallenden Reststoffen, bezogen auf die trockene Reststoffmenge, zu einer Gewichtsreduzierung von etwa 50 bis 60%. Aufgrund dieser sowohl ökonomischen als auch ökologischen Vorteile der Gewichtsreduzierung nimmt die Verbrennung von Reststoffen, üblicherweise unter Nutzung der hohen Heizwerte der Reststoffe, zu, was zwangsläufig zu einem steigenden Anfall von Verbrennungsrückständen führt. Diese Verbrennungsrückstände müssen jedoch auch unter Aufwendung hoher Deponiekosten bzw. Zuzahlungen abgelagert oder stofflich verwertet werden.

Bisherige Untersuchungen haben gezeigt, daß beispielsweise die Verbrennungsrückstände der insbesondere bei der Papierherstellung anfallenden Reststoffe teilweise über 20 Gew.-% Calcium enthalten. Weitere Hauptbestandteile sind Silicium, Aluminium und Magnesium, die überwiegend als wasserunlösliche Verbindungen vorliegen. Die Quelle der hohen Calciumgehalte in

- 2 -

den Verbrennungsrückständen ist Calciumcarbonat, das in zunehmendem Maße als Füllstoff und Streichpigment in der Papiererzeugung und -veredelung eingesetzt wird. Neben dem natürlichen, aus der Kreide-Formation stammenden Calciumcarbonat (CCN) wird auch synthetisches, gefälltes Calciumcarbonat (CCP) verwendet. Aufgrund der hohen Temperaturen des Reststoffverbrennungsprozesses liegt das Calcium teilweise als Calciumoxid und teilweise als wasserunlösliche Calciumverbindungen, z.B. Calciumsilicate, vor, und ist deshalb insbesondere für die Papierherstellung nicht mehr verwendbar.

CCP wird großtechnisch durch Brennen von Kalkstein hergestellt. Nach dem Löschen des Calciumoxids mit Wasser wird die Suspension gereinigt und mit dem Kohlendioxid aus dem Brennvorgang carbonisiert. Durch Variation der Fällungsparameter (Temperatur, Konzentration, Fällungszeit) und Nachbehandlung, wie z.B. Mahlung, werden, je nach Verwendungszweck, spezielle Modifikationen und Qualitäten hergestellt.

In der Papiererzeugung wird CCP in zunehmendem Maße eingesetzt, da sich CCP im Vergleich zu natürlicher Kreide durch einen höheren Weißgrad und eine bessere Opazität auszeichnet und zu einem reduzierten Verbrauch von optischen Aufhellern führt.

Somit liegt der vorliegenden Erfindung die Aufgabe zugrunde, ein neues Verfahren zur Herstellung von synthetischem, gefälltem Calciumcarbonat unter Verwendung Calcium-haltiger Reststoffe bereitzustellen, wodurch die kostenintensive Deponierung derartiger Reststoffe weiter reduziert werden kann und das in den Reststoffen enthaltene Calcium gleichzeitig durch Rückgewinnung in Form von hochwertigem Calciumcarbonat beispielsweise in der Papiererzeugung und -veredelung als Rohstoffsatz wieder eingesetzt werden kann.

Diese Aufgabe wird durch die in den Ansprüchen 1 bis 15 gekennzeichneten Merkmale gelöst.

Insbesondere wird ein Verfahren zur Herstellung von Calciumcarbonat aus Calcium-haltigen Reststoffen bereitgestellt, umfassend die Schritte:

- (a) Suspendieren der Calcium-haltigen Reststoffe in einer wässrigen Lösung,
- (b) Abtrennen der im wesentlichen nicht-löslichen Bestandteile dieser ersten Suspension zum Erhalt einer ersten Calciumionen-haltigen Lösung und
- (c) Fällen von Calciumcarbonat aus der ersten Calciumionen-haltigen Lösung bei einem pH-Wert von größer als 7.

Der Begriff "Reststoffe" umfaßt Stoffe, die bei der Energieumwandlung, bei der Verbrennung oder bei der Herstellung, Bearbeitung oder Verarbeitung von Stoffen anfallen. Bevorzugt werden Verbrennungsrückstände von bei der Papierherstellung anfallenden Reststoffen verwendet. Diese Verbrennungsrückstände enthalten beispielsweise über 20 Gew.-% Calcium, das teilweise als Calciumoxid und/oder als wasserunlösliche Calciumverbindungen wie Calciumsilicate vorliegt.

Der Begriff "Calciumcarbonat" umfaßt synthetisches, gefälltes Calciumcarbonat (CCP).

In Schritt (a) des erfindungsgemäßen Verfahrens werden die Reststoffe suspendiert, wobei der Begriff "Suspendieren" das Vermischen bzw. Dispergieren der Reststoffe mit Wasser oder einer wässrigen Lösung in einer geeigneten Vorrichtung bei einer geeigneten Temperatur beispielsweise im Bereich von 15 bis 80 °C, vorzugsweise von 20 bis 30 °C umfaßt. Beim Suspendieren der Verbrennungsrückstände von beispielsweise bei der Papierherstellung anfallenden Reststoffen in Wasser weist die Suspension aufgrund des hohen Calciumoxid-Anteils meistens einen pH-Wert von größer als 7 auf. In einer derartigen Suspension geht das Calciumoxid als Ca^{2+} und 2OH^- in Lösung. Zur Erhöhung der Stabilität solcher Suspension können Suspendierhilfen wie grenzflächenaktive Stoffe zugegeben werden.

- 4 -

Beispielhaft sind in Tabelle 1 und 2 die Untersuchungsergebnisse von Analysen einiger Verbrennungsrückstände von bei der Papierherstellung angefallenen Reststoffen dargestellt.

Tabelle 1. Untersuchungsergebnisse von Verbrennungsrückständen (vgl. Proben-Codes) von bei der Papierherstellung angefallenen Reststoffen

Parameter	Einheit	Proben-Code		
		A03	A16	A18-3
Glühverlust	%	< 0,1	9,1	3,0
pH-Wert		12,5	11,9	9,2
Gesamt-Kohlenstoff	%	0,5	4,0	1,8
Gesamt-Stickstoff	%	0,07	0,03	0,04
Phosphor	mg/kg	1930	1790	1040
Kalium	%	1,1	0,9	0,2
Calcium	%	17,2	23,4	16,9
Magnesium	%	1,6	0,8	1,4

Tabelle 2. Untersuchungsergebnisse von Verbrennungsrückstände (vgl. VR1 bis VR3) von bei der Papierherstellung angefallenen Reststoffen

Parameter	VR1	VR2	VR3
	in Masse-%		
Mg	0,9	0,8	1,6
Al	9,0	6,1	1,4
Si	8,4	6,6	3,6
S	0,4	0,8	0,8
K	0,2	0,1	5,5
Ca	21,4	18,2	16,8
Fe	2,6	0,3	1,4
Na	0,4	0,4	0,7
P	0,2	0,3	0,3
Ti	1,8	0,1	0,1

In einer erfindungsgemäßen Ausführungsform weist diese erste Suspension von Schritt (a) einen pH-Wert von kleiner als 7 auf, wodurch auch Verbindungen wie Calciumsilicate, die in basischem Milieu im wesentlichen nicht löslich sind, in gelöster Form vorliegen können. Der pH-Wert von kleiner als 7 kann durch Zugabe von mindestens einem sauren Agens zu dieser ersten Suspension oder durch Suspendieren der Reststoffe in ei-

ner mindestens ein saures Agens enthaltenden wässrigen Lösung eingestellt werden. Das saure Agens ist vorzugsweise eine anorganische Säure, wie HCl oder HNO₃, oder eine organische Säure oder ein Gemisch davon.

Aufgrund der hohen Temperaturen der Reststoffverbrennungsprozesse kommt es durch Zersetzung der mineralischen Reststoffinhaltsstoffe, wie z.B. Kaolin und Calciumcarbonat, zu reaktionsfähigen Oxidgemischen, wie z.B. Aluminiumoxid, Siliciumoxid und Calciumoxid, die sich wiederum zu wasserunlöslichen Verbindungen, wie z.B. Calciumsilicat, umsetzen können. Diese wasserlöslichen Verbindungen, insbesondere Calciumsilicat, sind zumindest anteilig in saurem Milieu löslich.

In Schritt (b) des erfindungsgemäßen Verfahrens werden die im wesentlichen nicht-löslichen Bestandteile dieser ersten Suspension zum Erhalt einer ersten Calciumionen-haltigen Lösung abgetrennt. Der Begriff "im wesentlichen nicht-lösliche Bestandteile" umfaßt die nach dem Suspendieren der Reststoffe unlöslichen Feststoffteilchen der Suspension.

In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens werden die abgetrennten, im wesentlichen nicht-löslichen Bestandteile in einer wässrigen Lösung bei einem pH-Wert von kleiner als 7, vorzugsweise kleiner als 3, am meisten bevorzugt bei einem pH-Wert im Bereich von 1 bis 2 und bei einer Temperatur im Bereich von 15 bis 80 °C, vorzugsweise von 20 bis 30 °C suspendiert und die im wesentlichen nicht-löslichen Bestandteile dieser zweiten Suspension zum Erhalt einer zweiten Calciumionen-haltigen Lösung abgetrennt. Der pH-Wert von kleiner als 7 kann durch Zugabe von mindestens einem sauren Agens zu dieser zweiten Suspension oder durch Suspendieren der abgetrennten, im wesentlichen nicht-löslichen Bestandteile in einer mindestens ein saures Agens enthaltenden wässrigen Lösung eingestellt werden. Das saure Agens ist vorzugsweise Kohlendioxid bzw. Kohlensäure, eine anorganische Säure, wie HCl oder HNO₃, oder eine organische Säure oder ein Gemisch davon.

Der Begriff "Abtrennen" umfaßt physikalische Trennverfahren, wie die Filtration, Zentrifugation oder Sedimentation, zum Erhalt der ersten oder zweiten Calciumionen-haltigen Lösung. Vorzugsweise erfolgt das Abtrennen der im wesentlichen nicht-löslichen Bestandteile der ersten Suspension und/oder der im wesentlichen nicht-löslichen Bestandteile der zweiten Suspension durch Filtration, wobei, abhängig von der Filtrationseinrichtung, ein Druck von beispielsweise $2,5 \times 10^3$ bis 7×10^5 Pa angelegt werden kann.

In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird die zweite Calciumionen-haltige Lösung vor Schritt (c) mit der ersten Calciumionen-haltigen Lösung von Schritt (b) zum Erhalt einer dritten Calciumionen-haltigen Lösung vereinigt.

In einer Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens können der ersten Calciumionen-haltigen Lösung und/oder der zweiten Calciumionen-haltigen Lösung und/oder der dritten Calciumionen-haltigen Lösung vor Schritt (c) eine oder mehrere Carbonationen-erzeugende Verbindungen, wie Kohlendioxid, Kohlensäure oder ein Salz der Kohlensäure, wie Alkali-, Erdalkali- oder Ammoniumcarbonate oder -hydrogencarbonate, in einer, insbesondere für die im nachfolgenden Schritt (c) durchzuführende Fällung, ausreichenden Konzentration, vorzugsweise im Überschuß, bezogen auf das gelöste Calcium, zugegeben werden.

In einer anderen Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens können der ersten Calciumionen-haltigen Lösung und/oder der zweiten Calciumionen-haltigen Lösung und/oder der dritten Calciumionen-haltigen Lösung vor Schritt (c) mindestens ein basisches Agens, wie NaOH, KOH, $Ca(OH)_2$ oder NH_3 , in einer ausreichenden Konzentration zur Einstellung eines pH-Wertes von größer als 7, vorzugsweise größer als 7,5 und mehr bevorzugt bei einem pH-Wert im Bereich von 7,5 bis 9,5 zugegeben werden.

- 7 -

In Schritt (c) des erfindungsgemäßen Verfahrens wird Calciumcarbonat aus der ersten Calciumionen-haltigen Lösung und/oder zweiten Calciumionen-haltigen Lösung und/oder dritten Calciumionen-haltigen Lösung bei einem pH-Wert von größer als 7, vorzugsweise größer als 7,5 und mehr bevorzugt bei einem pH-Wert im Bereich von 7,5 bis 9,5 und bei einer Temperatur im Bereich von 20 bis 50 °C, vorzugsweise von 20 bis 30 °C gefällt.

Der Begriff "Fällen" bzw. "Präzipitieren" umfaßt das Ausscheiden der Calciumionen als Calciumcarbonat-Niederschlag. Das Fällen wird durch Zugabe eines oder mehrerer Fällungsmittel, wie die Carbonationen-erzeugende Verbindungen, und/oder durch Einstellung des pH-Werts und/oder der Temperatur bewirkt, wobei das Löslichkeitsprodukt von Calciumcarbonat in der Fällungslösung überschritten wird.

Das vorstehend definierte basische Agens und/oder die vorstehend definierte Carbonationen-erzeugende Verbindung können auch in Schritt (c) zur Einleitung und/oder Aufrechterhaltung des Fällvorgangs in einer ausreichenden Konzentration der Fällungslösung zugegeben werden, wobei die Fällungslösung einen pH-Wert von größer als 7, vorzugsweise größer als 7,5 und mehr bevorzugt einem pH-Wert im Bereich von 7,5 bis 9,5 aufweist.

Nach dem Fällschritt wird das so erhaltene Calciumcarbonat von, der Fällungslösung durch im Stand der Technik bekannte Methoden, wie die Filtration oder Zentrifugation, abgetrennt und einer Trocknung, beispielsweise bei 105 °C, unterworfen.

Die Fällungslösung kann, gegebenenfalls nach geeigneter Aufbereitung, beispielsweise durch Ionenaustausch oder Membran-technologie (z.B. "Osmose" oder "Umkehrosmose"), mindestens teilweise zum Suspendieren der Reststoffe in Schritt (a) und/oder zum Suspendieren der in Schritt (b) abgetrennten, im wesentlichen nicht-löslichen Bestandteile verwendet werden.

- 8 -

Vorzugsweise wird das Prozeßwasser des erfindungsgemäßen Verfahrens in einem geschlossenen Kreislauf geführt.

Die Figur 1 ist eine schematische Darstellung einer Vorrichtung zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens.

Durch das nachfolgende Beispiel wird die vorliegende Erfindung näher erläutert.

Der in diesem Beispiel eingesetzte Verbrennungsrückstand zeigt die folgende Zusammensetzung (Hauptbestandteile):

Calcium	20,5 Gew.-%
Magnesium	3,0 Gew.-%
Silicium	15,4 Gew.-%
Aluminium	10,1 Gew.-%
Chlorid	280 mg/kg
Sulfat	40 mg/kg

In den kühl- und heizbaren Edelstahl-Lösebehälter (1) wurden 3 L entionisiertes Wasser vorgelegt und unter Rühren 150 g des Verbrennungsrückstandes zugegeben. Die Temperatur der Suspension wurde mittels eines Thermoelements und einem Regler auf 30 °C (± 2 °C) eingestellt. Während des Rührvorgangs bei einer Drehzahl von 60 min^{-1} wurde die Leitfähigkeit kontinuierlich gemessen. Nachdem keine signifikante Zunahme der Leitfähigkeit mehr festzustellen war, wurde der Rührvorgang beendet und die Filtration eingeleitet. Nach Schließen des Deckels des Lösebehälters (1) wurde ein Druck von $2 \times 10^5 \text{ Pa}$ angelegt. Die Suspension wurde über eine Glasfritte, die im Boden des Lösebehälters angeordnet ist, in ein Auffangbehältnis (2) filtriert und das Filtrat in einen 4 L fassenden Vorratsbehälter (3) überführt. Die resultierende Calciumionen-enthaltende Lösung zeigte folgende Parameter:

pH-Wert: 12,3

Leitfähigkeit: 400 mS/m

Gesamt-trockenrückstand: 3200 mg/L

gelöstes Calcium: 450 mg/L

- 9 -

Der wasserunlösliche Rückstand ("Filterrückstand"), der im Lösebehälter (1) zurückblieb, wurde anschließend mit 3 L einer 0,5 M HCl-Lösung versetzt. Diese Suspension wurde ebenfalls zwischen 28 und 32 °C gehalten. Als Rührgeschwindigkeit wurden wieder 60 min^{-1} eingestellt. Der Rührvorgang wurde nach etwa 30 min beendet. Die Trennung des HCl-löslichen Anteils vom Feststoff erfolgte wieder durch Filtration unter den vorstehend aufgeführten Bedingungen. Das resultierende Filtrat wurde zum Erhalt einer zweiten Calciumionen-enthaltenden Lösung in einen zweiten, 4 L fassenden Vorratsbehälter (4) überführt.

Zur nachfolgenden Fällung wurden die Calciumionen-enthaltenden Lösungen aus den Vorratsbehältern (3) und (4) in dem Fällungsbehälter (5) vereinigt. Über eine Dosiereinrichtung wurde eine konzentrierte NaOH-Lösung zugegeben, bis ein pH-Wert von 9 erreicht wurde. Der Inhalt des Fällungsbehälters wurde bei einer Drehzahl von 120 min^{-1} gerührt. Aus einer Druckgasflasche mit Reduzierventil wurde CO₂ mit einem Volumenstrom von etwa 50 L/h in die Lösung eingeleitet. Um den pH-Wert im schach Alkalischen zu halten, wurde während der Fällung konzentrierte NaOH-Lösung zudosiert. Nach etwa 50 min wurde das Einleiten von CO₂ beendet und der ausgefallene Feststoff wurde mittels einer Filtrationseinrichtung (6) von der wässrigen Phase abgetrennt. Zur Überprüfung der Vollständigkeit der Fällung wurde in die wässrige Phase nochmals CO₂ eingeleitet, wobei keine weitere Niederschlagsbildung festzustellen war. Die wässrige Phase wurde über eine Leitungs- und Prozeßwasserreinigungseinrichtung in den Lösebehälter (1) zurückgeführt.

Die Auswaage des bei 105 °C bis zur Gewichtskonstanz getrockneten Feststoffs betrug 68,1 g. Die röntgenmikroanalytische und acidimetrische Analyse zeigten, daß der gefällte Feststoff aus nahezu 100 % Calciumcarbonat besteht.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Calciumcarbonat aus Calcium-haltigen Reststoffen, umfassend die Schritte:
 - (a) Suspendieren der Calcium-haltigen Reststoffe in einer wässrigen Lösung,
 - (b) Abtrennen der im wesentlichen nicht-löslichen Bestandteile dieser ersten Suspension zum Erhalt einer ersten Calciumionen-haltigen Lösung und
 - (c) Fällen von Calciumcarbonat aus der ersten Calciumionen-haltigen Lösung bei einem pH-Wert von größer als 7.
2. Verfahren nach Anspruch 1, worin die abgetrennten, im wesentlichen nicht-löslichen Bestandteile der Reststoffe in einer wässrigen Lösung bei einem pH-Wert von kleiner als 7 suspendiert werden, die im wesentlichen nicht-löslichen Bestandteile dieser zweiten Suspension zum Erhalt einer zweiten Calciumionen-haltigen Lösung abgetrennt werden und diese zweite Calciumionen-haltige Lösung vor Schritt (c) mit der ersten Calciumionen-haltigen Lösung von Schritt (b) zum Erhalt einer dritten Calciumionen-haltigen Lösung vereinigt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, wobei die Suspension von Schritt (a) einen pH-Wert von kleiner als 7 aufweist.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, worin der ersten Suspension und/oder der zweiten Suspension ein saures Agens zugegeben wird.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, worin die wässrige Lösung in Schritt (a) und/oder die zum Suspendieren der im wesentlichen nicht-löslichen Bestandteile verwendete wässrige Lösung ein saures Agens enthält.

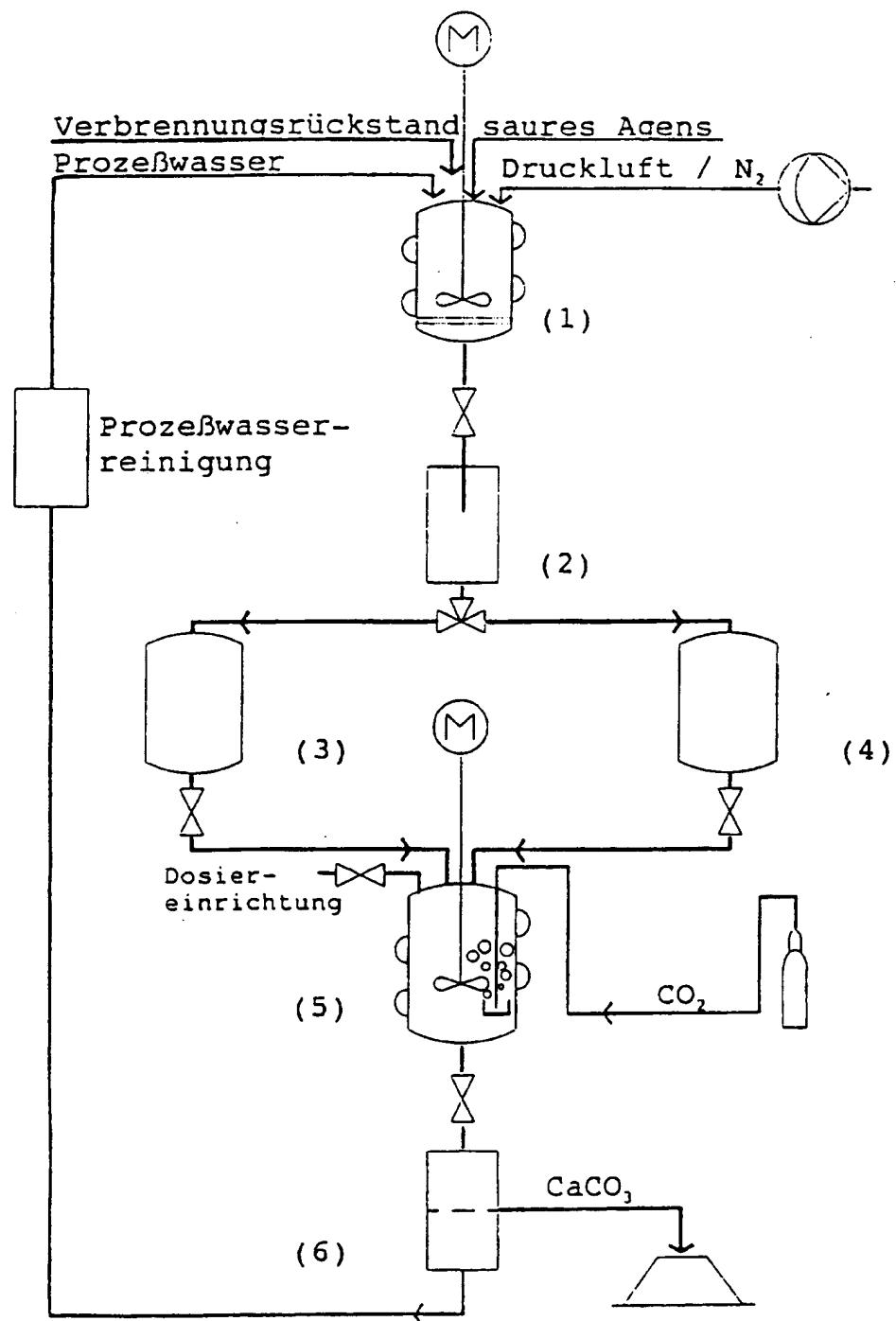
- 11 -

6. Verfahren nach Anspruch 4 oder 5, wobei das saure Agens Kohlendioxid, eine anorganische Säure oder eine organische Säure oder ein Gemisch davon ist.
7. Verfahren nach Anspruch 6, wobei die anorganische Säure HCl oder HNO₃ ist.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, worin das Abtrennen der im wesentlichen nicht-löslichen Bestandteile der ersten Suspension und/oder der im wesentlichen nicht-löslichen Bestandteile der zweiten Suspension durch Filtration erfolgt.
9. Verfahren nach Anspruch 8, worin die Filtration unter Druck ausgeführt wird.
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, worin der ersten Calciumionen-haltigen Lösung und/oder der zweiten Calciumionen-haltigen Lösung und/oder der dritten Calciumionen-haltigen Lösung vor Schritt (c) ein basisches Agens zugegeben wird.
11. Verfahren nach Anspruch 10, wobei das basische Agens NaOH, KOH, Ca(OH)₂ oder NH₃ oder ein Gemisch davon ist.
12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, worin der ersten Calciumionen-haltigen Lösung und/oder der zweiten Calciumionen-haltigen Lösung und/oder der dritten Calciumionen-haltigen Lösung vor und/oder in Schritt (c) eine oder mehrere Carbonationen-erzeugende Verbindungen zugegeben werden.
13. Verfahren nach Anspruch 12, wobei die Carbonationen-erzeugende Verbindung Kohlendioxid oder ein Salz der Kohlensäure ist.

- 12 -

14. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 13, worin das gefällte Calciumcarbonat von der Fällungslösung abgetrennt wird und einer Trocknung unterworfen wird.
15. Verfahren nach Anspruch 14, worin die Fällungslösung, gegebenenfalls nach geeigneter Aufbereitung, mindestens teilweise zum Suspendieren der Reststoffe in Schritt (a) und/oder zum Suspendieren der in Schritt (b) abgetrennten, im wesentlichen nicht-löslichen Bestandteile verwendet wird.

1/1



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/DE 97/00197A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 C01F11/18 D21C5/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C01F D21C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 673 879 A (RHONE POULENC SPEC CHIM) 27 September 1995 see page 3, line 42 - line 52; claims 1,8 ---	1,4,6-8, 12-14
X	EP 0 558 275 A (PRETORIA PORTLAND CEMENT COMPA) 1 September 1993 see column 3, line 31 - line 39; claims ---	1,3-6, 12-14
P,X	DE 44 36 680 A (LINDE AG) 18 April 1996 see the whole document ---	1,12-14
A	WO 89 00980 A (AQUATECH KORNYEZETVEDELMI ES M) 9 February 1989 see page 3, line 15 - line 24; claim 1; example 1 --- -/-	1,6

 Further documents are listed in the continuation of box C. Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

- *&* document member of the same patent family

1

Date of the actual completion of the international search

25 June 1997

Date of mailing of the international search report

3.07.97

Name and mailing address of the ISA
European Patent Office, P.B. 5818 Patentdienst 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Zalm, W

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/DE 97/00197

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN. vol. 005, no. 067 (C-053), 7 May 1981 & JP 56 017925 A (MARUO CALCIUM KK), 20 February 1981, see abstract ---	1,3-6
A	DE 14 67 287 A (TOA GOSEI KAGAKU KUBUSHIKI KAISHA) 13 February 1969 see the whole document ---	1,10,11
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 9415 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class E32, AN 94-124472 XP002033653 & JP 06 073 690 A (HOKUETSU PAPER MILLS) , 15 March 1994 see abstract -----	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members			International Application No PCT/DE 97/00197	
Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date	
EP 0673879 A	27-09-95	AU 1349595 A CA 2142663 A JP 8048518 A	07-09-95 29-08-95 20-02-96	
EP 0558275 A	01-09-93	CA 2090088 C US 5376343 A ZA 9301376 A	25-07-95 27-12-94 23-09-93	
DE 4436680 A	18-04-96	NONE		
WO 8900980 A	09-02-89	HU 209326 B AU 2120688 A EP 0368919 A US 5053144 A	28-04-94 01-03-89 23-05-90 01-10-91	
DE 1467287 A	13-02-69	FR 1527666 A GB 1049815 A	09-10-68	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Int. nationales Aktenzeichen
PCT/DE 97/00197

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 C01F11/18 D21C5/02

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprässtoff (Klassifikationssystem und Klassifikationsymbole)
IPK 6 C01F D21C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprässtoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 673 879 A (RHONE POULENC SPEC CHIM) 27. September 1995 siehe Seite 3, Zeile 42 - Zeile 52; Ansprüche 1,8 ---	1,4,6-8, 12-14
X	EP 0 558 275 A (PRETORIA PORTLAND CEMENT COMPA) 1. September 1993 siehe Spalte 3, Zeile 31 - Zeile 39; Ansprüche ---	1,3-6, 12-14
P,X	DE 44 36 680 A (LINDE AG) 18. April 1996 siehe das ganze Dokument ---	1,12-14
A	WO 89 00980 A (AQUATECH KORNYEZETVEDELMI ES M) 9. Februar 1989 siehe Seite 3, Zeile 15 - Zeile 24; Anspruch 1; Beispiel 1 ---	1,6 -/-

<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen	<input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :	
*'A' Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist	
*'E' älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist	
*'L' Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)	
*'O' Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht	
*'P' Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist	
	*'T' Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundehgenden Theorie angegeben ist
	*'X' Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden
	*'Y' Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
	*'&' Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

1	Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 25. Juni 1997	Abschlußdatum des internationalen Recherchenberichts 3.07.97
	Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+ 31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter Zalm, W

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/DE 97/00197

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENDE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 005, no. 067 (C-053), 7. Mai 1981 & JP 56 017925 A (MARUO CALCIUM KK), 20. Februar 1981, siehe Zusammenfassung ---	1,3-6
A	DE 14 67 287 A (TOA GOSEI KAGAKU KUBUSHIKI KAISHA) 13. Februar 1969 siehe das ganze Dokument ---	1,10,11
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 9415 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class E32, AN 94-124472 XP002033653 & JP 06 073 690 A (HOKUETSU PAPER MILLS) , 15. März 1994 siehe Zusammenfassung -----	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/DE 97/00197

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0673879 A	27-09-95	AU 1349595 A CA 2142663 A JP 8048518 A	07-09-95 29-08-95 20-02-96
EP 0558275 A	01-09-93	CA 2090088 C US 5376343 A ZA 9301376 A	25-07-95 27-12-94 23-09-93
DE 4436680 A	18-04-96	KEINE	
WO 8900980 A	09-02-89	HU 209326 B AU 2120688 A EP 0368919 A US 5053144 A	28-04-94 01-03-89 23-05-90 01-10-91
DE 1467287 A	13-02-69	FR 1527666 A GB 1049815 A	09-10-68